

ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

Patent number: JP9146288
Publication date: 1997-06-06
Inventor: SUZUKI YASUO
Applicant: RICOH KK
Classification:
- international: G03G5/05; G03G5/06; G03G5/14; G03G5/05;
G03G5/06; G03G5/14; (IPC1-7): G03G5/06; G03G5/05;
G03G5/06; G03G5/14
- european:
Application number: JP19960268025 19960918
Priority number(s): JP19960268025 19960918; JP19950264992 19950919

Report a data error here

Abstract of JP9146288

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain such a photoreceptor that has good sensitivity for light in a long wavelength region and does not cause image defects, especially contamination on the base or production of black spots during reversal development, and that has extremely excellent durability against repeated use, little dependence of the electrostatic characteristics on the environment and excellent adhesion property between layers of the photoreceptor. **SOLUTION:** This electrophotographic photoreceptor is produced by successively forming an intermediate layer, charge producing layer, and charge transfer layer on a conductive base body. The charge producing layer contains a titanyl phthalocyanine pigment described below and a binder resin having $\geq 33\text{mol}\%$ hydroxyl group content. The titanyl phthalocyanine pigment has such a property that the X-ray diffraction spectrum using Cu-K α characteristic X-ray (1.54 \AA wavelength) shows the Bragg angle 2θ main peaks at $9.6\text{ deg.} \pm 0.2\text{ deg.}$ and $27.2\text{ deg.} \pm 0.2\text{ deg.}$. The intermediate layer contains titanium oxide of $>99.2\%$ purity and a melamine resin.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

文3

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-146288

(43) 公開日 平成9年(1997)6月6日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/06	3 7 1		G 0 3 G 5/06	3 7 1
	3 1 2			3 1 2
5/05	1 0 1		5/05	1 0 1
5/14	1 0 1		5/14	1 0 1 E
				1 0 1 D
審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 47 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-268025

(22) 出願日 平成8年(1996)9月18日

(31) 優先権主張番号 特願平7-264992

(32) 優先日 平7(1995)9月19日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 鈴木 康夫

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

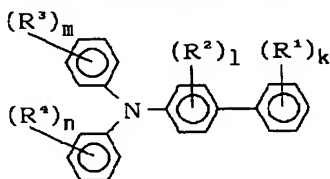
(57) 【要約】

【課題】 長波長光に対して良好な感度を有し、画像欠陥、特に反転現像時における地汚れ、黒斑点の発生がなく、繰り返し耐久性に極めて優れ、静電特性の環境依存性が少なく、感光体の各層間の接着性にも優れた電子写真感光体を提供すること。

【解決手段】 導電性支持体上に、中間層、電荷発生層、電荷輸送層を順次積層してなる電子写真感光体において、前記電荷発生層がCu-K α 特性X線(波長1.54Å)を用いたX線回折スペクトルにおけるブラッグ角2 θ の主要ピークが少なくとも9.6° \pm 0.2°および27.2° \pm 0.2°にあるチタニルフタロシアン顔料及び水酸基量が33m o l以上の結着樹脂を含有し、かつ前記中間層が純度が99.2%以上の酸化チタン及びメラミン樹脂を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に、少なくとも中間層、電荷発生層、電荷輸送層を順次積層してなる電子写真感光体において、前記電荷発生層がCu-K α 特性X線（波長1.54Å）を用いたX線回折スペクトルにおけるブラッグ角 2θ の主要ピークが少なくとも $9.6^\circ \pm 0.2^\circ$ および $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ にあるチタニルフタロシアニン顔料と原料モノマーの一部又は全部に水酸基および／または後工程で水酸基に変換可能な基を有するビニルモノマーを用いて得られる水酸基含有樹脂となり、水酸基量が33mol%以上の結着樹脂を含有



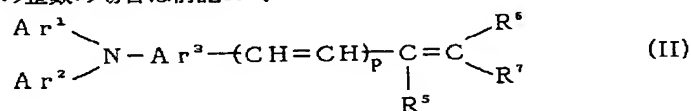
(I)

（式中、R¹、R³、R⁴はアミノ基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アリールオキシ基、メチレンジオキシ基、置換若しくは無置換のアルキル基、ハロゲン原子又は置換若しくは無置換のアリール基を、R²はアルコキシ基、置換若しくは無置換のアルキル基、ハロゲン原子を表す。R¹、R²は互いに結合して環を形成しても良い。また、k、l、m、nは0、1、2、3、4の整数であり、各々が2、3、4の整数の場合は前記R¹、

R²、R³、R⁴は同一でも異なってもよい。但し、k、l、m、nが全て0である場合は除く。）

【請求項4】 前記電荷輸送層中に含有される電荷輸送物質が、下記一般式（II）で表されるジアリールアミノスチレン化合物であることを特徴とする請求項1又は2記載の電子写真感光体。

【化2】



(II)

（式中、Ar¹、Ar²は置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換の複素環基を表し、R⁵、R⁶、R⁷は水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルコキシ基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換の複素環基を表し、R⁶、R⁷は互いに結合して環を形成しても良い。Ar³は置換若しくは無置換のアリーレン基を表す。pは0又は1の整数を表す。）

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電子写真感光体に関し、特に特定のチタニルフタロシアニン顔料を含有し、レーザープリンター、デジタル複写機、レーザーファクシミリに好適に使用される電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真感光体用の光導電素材としてSe、CdS、ZnO等の無機材料が用いられてきたが、光感度、熱安定性、毒性等の問題を持つことから、近年では有機光導電材料を用いた電子写真感光体の開発が盛んに行われるようになってきている。その理由としては有機光導電材料を用いた電子写真感光体が安価であ

し、かつ前記中間層が純度が99.2%以上の酸化チタンと結着樹脂として少なくともメラミン樹脂を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】 前記水酸基量が33mol%以上の結着樹脂が、ブチラール樹脂であることを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項3】 前記電荷輸送層中に含有される電荷輸送物質が、下記一般式（I）で表されるアミノビフェニル化合物であることを特徴とする請求項1又は2記載の電子写真感光体。

【化1】

ること、大量生産に向くこと、無公害であること、材料選択の自由度が大きいこと等が挙げられる。さらに電荷発生物質を含有する電荷発生層と電荷輸送物質を含有する電荷輸送層とを持った機能分離型の感光体も提案され、より一層の高感度化および高耐久化が期待されている。

【0003】 他方、複写業界においては、近年高画質化、編集機能および複合処理機能が要請されるようになっている。これに伴ってノンインパクトプリンター技術が発展し、レーザープリンター、レーザーファクシミリ、デジタル複写機等にみられるデジタル方式の記録装置が広く普及しつつある。前記デジタル方式の記録装置に用いられる光源としては、小型、安価、簡便さ等の点から、多くは半導体レーザーが用いられているが、現在用いられている半導体レーザーの発振波長は、750nm以上の近赤外領域に限定されている。従って、これらの装置に用いられる電子写真感光体としては、少なくとも750～850nmの波長領域に光感度を有することが要求される。

【0004】 この要求を満たす有機光導電材料としては、スクエアリウム顔料、フタロシアニン顔料、ピリリ

ウム染料とポリカーボネートとの共晶錯体、ピロロピロール顔料、アゾ顔料等が知られているが、特にフタロシアニン顔料は、比較的長波長領域まで分光吸収をもつと共に光感度を有し、また中心金属や結晶形の種類によって様々なバリエーションが得られることから、半導体レーザー用の電子写真感光体として盛んに研究が行われている。

【0005】これまでに知られている良好な感度を有するフタロシアニン顔料としては、 ϵ 型銅フタロシアニン、X型無金属フタロシアニン、 π 型無金属フタロシアニン、バナジルフタロシアニン、チタニルフタロシアニン等が挙げられるが、いずれも感度、帯電能、繰り返し耐久性の点でなお充分ではなく、よりいっそうの改良が望まれていた。これに対し、近年高感度化に対しては、特開昭64-17066号公報、特開平2-28265号公報によって高感度のチタニルフタロシアニン顔料が提案されている。この顔料は、Cu-K α 特性X線（波長1.54Å）を用いたX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 2θ の主要ピークが少なくとも $9.6^\circ \pm 0.2^\circ$ および $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ にあるものであり、従来公知のチタニルフタロシアニン顔料とは異なるX線回折スペクトルを有している。また、分光吸収は780nm～860nmに最大吸収を示しており、半導体レーザー光に対して極めて高感度を示すものである。

【0006】しかしながら、この高感度のチタニルフタロシアニン顔料は電子写真感光体に用いた場合、以下に示す点で問題がある。

- 1) 感度的には充分であるものの、顔料自体が低抵抗であり、帯電能が小さく、繰り返し耐久性が著しく劣る。
- 2) 学会等で報告されているように顔料中に結晶水を持っている関係で静電特性上の環境依存性が大い。
- 3) このチタニルフタロシアニン顔料固有の問題ではないが、反転現像時における地汚れや黒斑点等の画像欠陥になお問題がある。
- 4) 接着性が充分でなく基体あるいは中間層との間で剥離することがある。

【0007】上述したように、特開昭64-17066号公報、特開平2-28265号公報に示されるチタニルフタロシアニン顔料は高感度であるものの、帯電能や繰り返し耐久性、反転現像時における地汚れや黒斑点、静電特性の環境依存性、基体あるいは中間層との接着性に問題が残されている。これらの問題のうち、繰り返し耐久性、地汚れ、黒斑点、接着性の問題に対し、導電性支持体と感光層の間に中間層を設ける事が提案されている。例えば、特開平3-248161号公報（アルコキシメチル化ナイロンからなる層を設ける。）、特開平3-33856号公報（熱硬化性樹脂からなる層を設ける。）、特開平3-37669号公報（アルコール系溶

剤に難溶または不溶の樹脂からなる層を設ける。）、特開平3-33858号公報（有機顔料及び／又は無機顔料を分散させた層を設ける。）、特開平3-33857号公報（ブロックイソシアネート化合物を含有する層を設ける。）等に記載されている。

【0008】しかしながら、これらの方法によっても上記問題に対して充分ではなく、また充分ではあっても感度が著しく低下する等の問題が発生してしまい、現在までのところ満足のいく特性を持った電子写真感光体が得られていない。また、環境依存性の問題に関しては何ら記載されていない。

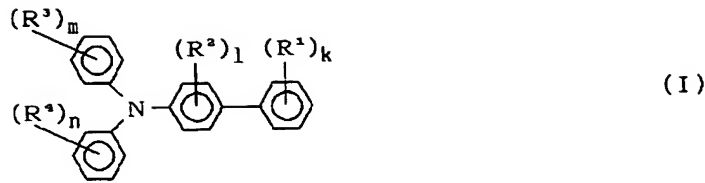
【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、長波長光に対して良好な感度を有し、特に半導体レーザー光を光源として用いた複写機、プリンター等の記録装置に最適な電子写真感光体を提供することにある。本発明の他の目的は、画像欠陥、特に反転現像時における地汚れ、黒斑点の問題を解決した電子写真感光体を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、繰り返し使用によっても帯電性の低下が少なく、かつ残留電位上昇の少ない耐久性に極めて優れた電子写真感光体を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、静電特性の環境依存性の少ない感光体を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、上記目的を満足し、かつ感光層（導電性支持体、中間層、電荷発生層、電荷輸送層、全体として）の接着性の優れた、しかも塗膜欠陥の無い電子写真感光体を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、第一に、導電性支持体上に、少なくとも中間層、電荷発生層、電荷輸送層を順次積層してなる電子写真感光体において、前記電荷発生層がCu-K α 特性X線（波長1.54Å）を用いたX線回折スペクトルにおけるブラッグ角 2θ の主要ピークが少なくとも $9.6^\circ \pm 0.2^\circ$ および $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ にあるチタニルフタロシアニン顔料と水酸基量が33mol%以上の結着樹脂を含有し、かつ前記中間層が純度が99.2%以上の酸化チタンと結着樹脂として少なくともメラミン樹脂を含有することを特徴とする電子写真感光体が提供される。本発明によれば、第二に、前記水酸基量が33mol%以上の結着樹脂が、ブチラル樹脂であることを特徴とする前記第一に記載した電子写真感光体が提供される。本発明によれば、第三に、前記電荷輸送層中に含有される電荷輸送物質が、下記一般式（I）で表されるアミノビフェニル化合物であることを特徴とする前記第一又は第二に記載した電子写真感光体が提供される。

【化1】

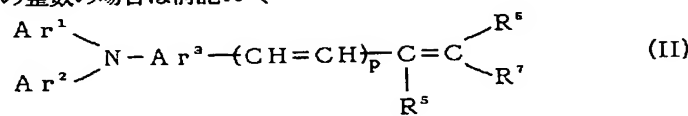


(式中、 R^1 、 R^3 、 R^4 はアミノ基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アリールオキシ基、メチレンジオキシ基、置換若しくは無置換のアルキル基、ハロゲン原子又は置換若しくは無置換のアリール基を、 R^2 はアルコキシ基、置換若しくは無置換のアルキル基、ハロゲン原子を表す。 R^1 、 R^2 は互いに結合して環を形成しても良い。また、 k 、 l 、 m 、 n は0、1、2、3、4の整数であり、各々が2、3、4の整数の場合は前記 R^1 、

R^2 、 R^3 、 R^4 は同一でも異なってもよい。但し、 k 、 l 、 m 、 n が全て0である場合は除く。)

本発明によれば、第四に、前記電荷輸送層中に含有される電荷輸送物質が、下記一般式(II)で表されるジアリールアミノスチレン化合物であることを特徴とする前記第一又は第二に記載した電子写真感光体が提供される。

【化2】

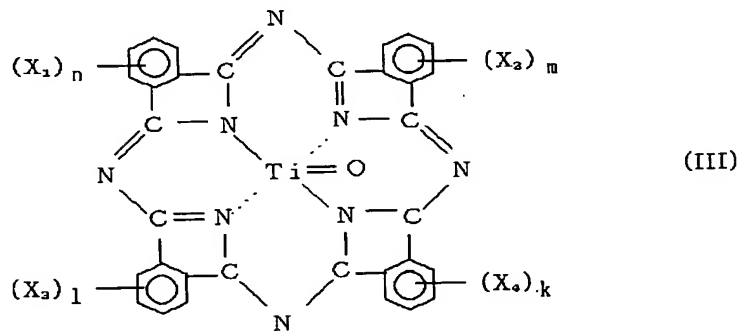


(式中、 Ar^1 、 Ar^2 は置換若しくは無置換のアリール基を、置換若しくは無置換の複素環基を表し、 R^5 、 R^6 、 R^7 は水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルコキシ基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換の複素環基を表し、 R^6 、 R^7 は互いに結合して環を形成しても良い。 Ar^3 は置換若しくは無置換のアリーレン基を表す。 p は0又は1の整数を表す。)

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に、少なくとも中間層、電荷発生物質を含有させた電荷発生層、電荷輸送物質を含有させた電荷輸送層を順次積層した機能分離型の電子写真感光体である。本発明において電荷発生層に含有させるチタニルフタロシアニン顔料の基本構造は次の一般式(III)で表される。

【化3】



(式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 は各々独立に各種ハロゲン原子を表し、 n 、 m 、 l 、 k は各々独立的に0～4の数字を表す)

【0012】本発明に係わるチタニルフタロシアニン顔料は、上記基本構造のチタニルフタロシアニアンが凝集、結晶化したものであり、Cu-K α 特性X線(波長1.54Å)を用いたX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 2θ の主要ピークが少なくとも $9.6^\circ \pm 0.2^\circ$ および $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ にある結晶形を有するものである。この結晶形のチタニルフタロシアニン顔料は、可視・近赤外線スペクトルの吸収ピークが780nm～860nmに存在し、かつ他の結晶形と比較すると、半導体レーザー光に対して極めて高い感度を有する

ものである。本発明に係るチタニルフタロシアニン顔料の合成例については、前述の特開昭64-17066号公報、特開平2-28265号公報等に記載されている。

【0013】本発明において水酸基量が33mol%以上の結着樹脂とは、全結着樹脂成分中における水酸基が33mol%以上であるものを指す。結着樹脂としては例えば、ポリビニルアルコール、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルホルマール、ブチラール樹脂、ポリビニルエーテル、セルロース系樹脂が挙げられる。水酸基量が33mol%以上の結着樹脂を本発明のチタニルフタロシアニン顔料とともに電荷発生層に用いることにより、塗工液においてはチタニルフタロシアニン顔料を好適に分散

し、感度の安定性及び液の安定性に優れた塗工液を作成することが可能になるとともに、感光体としては静電特性、環境安定性において優れた特性を得ることが可能となる。このような結着樹脂のうち、ブチラール樹脂を用いることが好ましい。ブチラール樹脂を用いることによりさらに上記特性が良好になるとともに、接着性が優れた感光体を得ることができる。

【0014】本発明に示す電荷発生層中の結着樹脂の水酸基量は、それぞれの樹脂に対する水酸基量測定法に基づき、IR吸収スペクトルを測定することにより求めることができる。ブチラール樹脂（ポリビニルブチラール）中における水酸基量測定法の具体例を以下に示す。

(1) エタノール／トルエン（重量比1：1）混合溶剤150mlを三角フラスコにとり、これに秤量した試料を加え、樹脂濃度を10±0.1重量%とし、20℃の恒温室にて3時間以上の振とう溶解を行なう。これをポリエチレンシート上に流延する。

(2) 風乾（予備乾燥）後、真空乾燥（60±5℃、減圧度710mmHg以上5時間）を行なって、試料フィルムを作成する。

注）膜厚10～20μm程度にし、2980cm⁻¹CH₂ Vasの透過率が10～45%になるようにする。

(3) 試料フィルムをポリエチレンシート上よりはが

$$\text{水酸基量(mol\%)} = 84.947 \times \text{DOH/DCH}_2 \text{ Vas} + 6.45 \quad \textcircled{1}$$

$$= 64.851 \times \text{DOH/DCH}_2 \text{ Vs} + 3.63 \quad \textcircled{2}$$

①と②の平均値を水酸基量(mol%)とする。

【0015】本発明の電子写真感光体の中間層には酸化チタンが含有される。酸化チタンは可視光及び近赤外光にほとんど吸収がなく白色であり、感光体の高感度化には望ましい。また、屈折率が比較的大きく、レーザー光のような可干渉光で画像の書き込みを行なうときに発生するモアレが効果的に防止できる。

【0016】また、本発明に使用できる酸化チタンは純度が99.2%以上であることが必要である。酸化チタンに含有される不純物は、Na₂O、K₂O等の吸湿性物質およびイオン性物質が主であり、酸化チタンの純度が99.2%より低い場合には、感光体特性が環境（特に湿度）および繰り返しの使用により大きく変動する原因となるので好ましくない。また、これら不純物は黒斑点等の画像欠陥の原因となりやすい。本発明に示す中間層中の酸化チタンの純度は、JIS K5116に示される測定法により、求めることができる。

【0017】また、中間層中には、本発明の酸化チタンとともに結着樹脂としてメラミン樹脂を含有させる。メラミン樹脂は熱硬化性であり、加熱により硬化し、上層である電荷発生層及び電荷輸送層を塗工するに際しても中間層が溶け出す等の不具合を生じることがない。また、メラミン樹脂は本発明に係る酸化チタンの分散性に優れ、酸化チタンを一次粒子まで分散することが可能であり、塗工に際しても未分散粒子が影響すると考えられ

し、HITACHI EPI-G3 Typeの赤外分光光度計にてIR吸収スペクトルを求める。

(4) 検量線を用いて水酸基、及び残存アセチル基の量を求める。

「検量線」ポリビニルブチラール試験方法（JISK 6728）によって酢酸ビニル及びビニルブチラールを実測し、ビニルアルコールを求めてwt%をmol%に換算する。これによって得られたビニルアルコール及び酢酸ビニルmol%を横軸にとり、フィルム吸光度の比を縦軸にとってブチラール用の検量線とする。

「計算」

1) 3900cm⁻¹と2300cm⁻¹付近の一番高い点及び1900cm⁻¹と1600cm⁻¹付近の透過率の一番高い点を結び、ベースラインとする。

2) 吸光度 $D(\log I_0/I)$ を求める。

3500cm⁻¹ DOH

2980 DCH₂ Vas

2900 DCH₂ Vs

1740 DCO

3) DOH/DCH₂ Vas DOH/DCH₂ Vs DCO/DCH₂ Vas

DCO/DCH₂ Vs を求め、検量線により水酸基、残存アセチル基の量を求める。

$$\text{①} \quad \text{長波長光に対して良好な感度を有し、特に半導体レ}$$

$$\text{②} \quad \text{画像欠陥、特に反転現像時における地汚れ、黒斑点}$$

る凸等の塗膜欠陥及び気泡を発生することがない。本発明に使用できるメラミン樹脂は一般に使用されるものを使うことができるが、好ましくは塗工液の安定性からアルキルエーテル化されたもの、さらに静電特性上から酸価として1以下のものを用いることが好ましい。

【0018】さらに、本発明の中間層に含有する酸化チタン(P)と結着樹脂(R)との比率P/Rが体積比で0.9/1～2.5/1の範囲であることが好ましい。中間層のP/R比が0.9/1未満であると中間層の特性が結着樹脂の特性に左右され、特に温度の変化および繰り返し使用で感光体特性が大きく変化してしまう。P/R比が2/1を越えると中間層の層中に空隙が多くなり、電荷発生層との接着性が低下すると共にさらに3/1を越えると空気がたまるようになり、これが、感光層の塗布乾燥時において気泡の原因となり、塗布欠陥となってしまう。

【0019】以上に示した材料及び構成により前記目的を達成できる理由としては、以下のことが考えられる。

① 長波長光に対して良好な感度を有し、特に半導体レーザー光を光源として用いた複写機、プリンター等の記録装置に最適な電子写真感光体を提供できることに對しては、本発明の高感度なチタニルフトロシアニン顔料を用いることにより達成することができる。

② 画像欠陥、特に反転現像時における地汚れ、黒斑点等の問題を解決した電子写真感光体を提供できることに

対しては、本発明に係る中間層を用いることにより達成することができるが、酸化チタン及び結着樹脂としてのメラミン樹脂が導電性支持体からのホール注入に対してブロッキング性に優れること、またメラミン樹脂が酸化チタンの分樹性に優れることから、均一かつ平滑な塗膜を作成することが可能であり、凸等黒斑点になりやすい塗膜欠陥を生じにくいこと等が考えられる。

③ 繰り返し使用によっても帯電性の低下が少なく、かつ残留電位上昇の少ない耐久性に極めて優れた電子写真感光体を提供できることに対しては、前述したように本発明に係る中間層がホールブロッキング性に優れること、本発明に係る電荷発生層の結着樹脂が本発明チタニルフタロシアニン顔料の分散性に優れ、電荷発生層を薄膜化した場合においても充分な静電特性を得ることができる（一般的にフタロシアニン顔料は、厚膜化すると帯電低下が増大する）等が考えられる。

④ 静電特性の環境依存性の少ない感光体を提供できることに対しては、本発明に係る中間層が、酸化チタン及び熱硬化性樹脂と吸湿性の少ない材料を用いていること、電荷発生層中の本発明の水酸基量33m o 1%以上の樹脂が結晶水を有しているとされている本発明に係るチタニルフタロシアニン顔料と有効に相互作用し、環境依存性の少ない状態で塗膜中に存在していることが考えられる。

⑤ 感光層（導電性支持体・中間層・電荷発生層・電荷輸送層全体として）の接着性の優れた、かつ塗膜欠陥の無い電子写真感光体を提供できることに対しては、中間層中のメラミン樹脂と電荷発生層中の本発明の結着樹脂の水酸基が物理的あるいは化学的に相互作用することにより中間層と電荷発生層間で剥離しにくいこと、前述したように中間層が均一かつ平滑な膜を作成することが可能であること等が考えられる。

【0020】以下、本発明を図面に沿って説明する。図1は本発明の電子写真感光体の構成例を示す断面図であり、導電性支持体11上に純度99.2%以上の酸化チタンとメラミン樹脂を含有する中間層13と、本発明に係わるチタニルフタロシアニン顔料と水酸基量が33m o 1%以上の結着樹脂を含有する電荷発生層15と、電荷輸送層17を積層した構成をとっている。図2は、本発明のさらに別の構成例を示す断面図であり、電荷輸送層17の上に保護層21を設けたものである。

【0021】導電性支持体11としては、体積抵抗 $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の導電性を示すもの、例えば、アルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、金、銀、白金などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物を、蒸着またはスパッタリングにより、フィルム状もしくは円筒状のプラスチック、紙に被覆したもの、あるいは、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレスなどの板およびそれらを、押し出し、引き抜きなどの工法で素管化後、切削、超仕上げ、研磨などの表

面処理した管などを使用することができる。また、特開昭52-36016号公報に開示されたエンドレスニッケルベルト、エンドレスステンレスベルトも導電性支持体11として用いることができる。

【0022】この他、上記支持体上に導電性粉体を適当な結着樹脂に分散して塗工したものも、本発明の導電性支持体11として用いることができる。この導電性粉体としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、またアルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀などの金属粉、あるいはチタンブラック、導電性酸化スズ、ITO、導電性酸化チタンなどの金属酸化物粉などがあげられる。また、同時に用いられる結着樹脂には、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂などの熱可塑性、熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂があげられる。このような導電性層は、これらの導電性粉体と結着樹脂を適当な溶剤、例えば、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、メチルエチルケトン、トルエンなどに分散して塗布することにより設けることができる。

【0023】さらに、適当な円筒基体上にポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、塩化ゴム、テフロンなどの素材に前記導電性粉体を含有させた熱収縮チューブによって導電性層を設けてなるものも、本発明の導電性支持体11として良好に用いることができる。

【0024】電荷発生層15は、本発明に係わるチタニルフタロシアニン顔料を水酸基量33m o 1%以上の結着樹脂中に分散させて形成する。したがって、電荷発生層17はこれら成分を適当な溶剤中にボールミル、アトライター、サンドミル、超音波などを用いて分散し、これを中間層13上に塗布し、乾燥することにより形成される。

【0025】上記水酸基量33m o 1%以上の結着樹脂は、原料モノマーの一部又は全部に水酸基および/または後工程で水酸基に変換可能な基を有するビニルモノマーを用いて得られ、水酸基量が33m o 1%以上のものである。これら結着樹脂の具体例としては、ブチラール樹脂、ポリビニルホルマール、ポリビニルベンゼン、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル等の水酸基量33m o 1%以上の樹脂があげられるが、このうち効果の点でブチラール樹脂を用いること

が好ましい。ブチラール樹脂の好ましい理由は明らかではないが、電荷発生層、電荷輸送層、中間層等各層間の接着性、及び顔料分散性に優れていること、及び本発明に係るチタニルフタロシアニン顔料との吸着性にも優れていること等が考えられる。

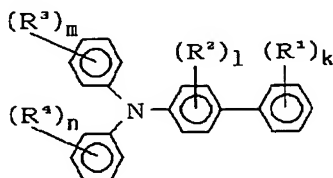
【0026】結着樹脂の量は、電荷発生物質100重量部に対し10～300重量部、好ましくは20～200重量部が適当である。また、電荷発生層の膜厚は0.02～3μm、好ましくは0.1～2μmである。

【0027】ここで用いられる溶剤としては、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルセルソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル、ジクロロメタン、ジクロロエタン、モノクロロベンゼン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、リグロイン等があげられる。塗布液の塗工法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビートコート、ノズルコート、スピナーコート、リングコート等の方法を用いることができる。

【0028】電荷輸送層19は、電荷輸送物質および結着樹脂を適当な溶剤に溶解ないし、分散し、これを電荷発生層17上に塗布、乾燥することにより形成できる。また、必要により可塑剤、レベリング剤、酸化防止剤等を添加することができる。

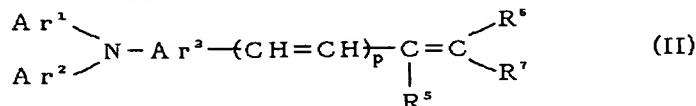
【0029】電荷輸送物質には、正孔輸送物質と電子輸送物質とがある。

【0030】電子輸送物質としては、例えばクロルアニル、ブロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオ



(I)

(式中、R¹、R³、R⁴はアミノ基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アリールオキシ基、メチレンジオキシ基、置換若しくは無置換のアルキル基、ハロゲン原子又は置換若しくは無置換のアリール基を、R²はアルコキシ基、置換若しくは無置換のアルキル基、ハロゲン原子を表す。R¹、R²は互いに結合して環を形成しても良



(II)

(式中、Ar¹、Ar²は置換若しくは無置換のアリール基を、置換若しくは無置換の複素環基を表し、R⁵、R⁶、R⁷は水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルコキシ基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換の複素環基を表し、R⁵、R⁷は互いに結合して環を形成しても良い。

レノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロキサンテン、2, 4, 8-トリニトロチオキサンテン、2, 6, 8-トリニトロ-4H-インデノ〔1, 2-b〕チオフェン-4-オン、1, 3, 7-トリニトロジベンゾチオフェン-5, 5-ジオキサイド、ベンゾキノ誘導体等の電子受容性物質が挙げられる。

【0031】正孔輸送物質としては、ポリ-N-ビニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリ-α-カルバゾリルエチルグルタメートおよびその誘導体、ピレン-ホルムアルデヒド縮合物およびその誘導体、ポリビニルピレン、ポリビニルフェナントレン、ポリシラン、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、モノアリールアミン誘導体、ジアリールアミン誘導体、トリアリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、α-フェニルスチルベン誘導体、ベンジジン誘導体、ジアリールメタン誘導体、トリアリールメタン誘導体、9-スチリルアントラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、ジビニルベンゼン誘導体、ヒドラゾン誘導体、インデン誘導体、プタジエン誘導体、ピレン誘導体、ビススチルベン誘導体、エナミン誘導体、アミノビフェニル誘導体等、その他公知の材料が挙げられる。これら電荷輸送物質は単独、または2種以上混合して用いられる。

【0032】これら輸送物質としては、下記一般式

(I) で表されるアミノビフェニル化合物、下記一般式(II) で表されるジアリールアミノスチレン化合物が好ましい。

【化1】

い。また、k、l、m、nは0、1、2、3、4の整数であり、各々が2、3、4の整数の場合は前記R¹、R²、R³、R⁴は同一でも異なってもよい。但し、k、l、m、nが全て0である場合は除く。)

【化2】

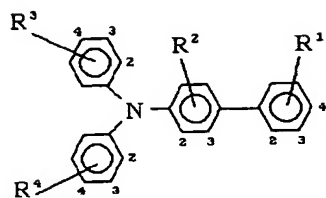
Ar³は置換若しくは無置換のアリール基を表す。pは0又は1の整数を表す。)

【0033】上記一般式(I) で表されるアミノビフェニル化合物の具体例を次の表1及び表2に示す。尚、表1の一般式(I') は、一般式(I) においてk=l=m=n=1の場合である。但し、k、l、m、n=0の

場合は、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 についてHと表示する。

【表1-(1)】

【0034】



(I')

(一般式(I)において $k=l=m=n=1$ 、但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 がHの場合は $k, l, m, n=0$)

化合物No.	R^1	R^2	R^3	R^4
(I)-1	H	H	4-C ₆ H ₄ CH ₃ (P)	H
(I)-2	H	H	4-CH ₃	4-CH ₃
(I)-3	H	H	3-CH ₃	3-CH ₃
(I)-4	H	H	2-CH ₃	2-CH ₃
(I)-5	H	H	4-CH ₃	H
(I)-6	H	H	4-C ₂ H ₅	4-C ₂ H ₅
(I)-7	H	H	4-C ₂ H ₅	H
(I)-8	H	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃

【0035】

【表1-(2)】

化合物No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
(I)-9	H	H	3-OCH ₃	3-OCH ₃
(I)-10	H	H	2-OCH ₃	2-OCH ₃
(I)-11	H	H	4-OCH ₃	H
(I)-12	H	H	4-OCH ₃	4-CH ₃
(I)-13	H	H	4-OC ₂ H ₅	H
(I)-14	H	H	4-IC ₃ H ₇	4-IC ₃ H ₇
(I)-15	H	H	4-NEt ₂	H
(I)-16	H	H	4-C ₂ H ₅	H
(I)-17	H	H	4-C ₂ H ₅	4-C ₂ H ₅
(I)-18	H	H	4-nC ₃ H ₇	H
(I)-19	H	H	4-Cl	H
(I)-20	4-CH ₃	H	H	H

【0036】

【表1-(3)】

化合物No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
(I)-21	H	H	4-CH ₃	4-CH ₃
(I)-22	H	H	3-CH ₃	3-CH ₃
(I)-23	H	H	2-CH ₃	2-CH ₃
(I)-24	H	H	4-CH ₃	H
(I)-25	H	H	4-C ₂ H ₅	H
(I)-26	H	H	4-C ₂ H ₅	4-C ₂ H ₅
(I)-27	4-CH ₃	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
(I)-28	4-CH ₃	H	3-OCH ₃	3-OCH ₃
(I)-29	4-CH ₃	H	4-OCH ₃	H
(I)-30	4-CH ₃	H	4-OC ₂ H ₅	H
(I)-31	4-CH ₃	H	4-NEt ₂	H
(I)-32	4-CH ₃	H	4-C ₂ H ₅	4-C ₂ H ₅

【0037】

【表1-(4)】

化合物No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
(I) - 33	4-CH ₃	H	4-C ₂ H ₅	H
(I) - 34	4-CH ₃	H	3-Cl	H
(I) - 35	4-C ₂ H ₅	H	4-CH ₃	4-CH ₃
(I) - 36	4-C ₂ H ₅	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
(I) - 37	4-C ₂ H ₅	H	3-CH ₃	H
(I) - 38	4-C ₂ H ₅	H	3-CH ₃	3-CH ₃
(I) - 39	3-CH ₃	H	4-CH ₃	4-CH ₃
(I) - 40	3-CH ₃	H	3-CH ₃	3-CH ₃
(I) - 41	3-CH ₃	H	2-CH ₃	2-CH ₃
(I) - 42	3-CH ₃	H	H	H
(I) - 43	H	3-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃
(I) - 44	H	3-CH ₃	3-CH ₃	3-CH ₃

【 0 0 3 8 】

【 表 1 - (5) 】

化合物No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
(I)-45	H	2-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃
(I)-46	4-C ₆ H ₅	H	H	H
(I)-47	3-CH ₃	H	H	H
(I)-48	2-CH ₃	H	H	H
(I)-49	2-CH ₃	H	4-CH ₃	4-CH ₃
(I)-50	2-CH ₃	H	3-CH ₃	3-CH ₃
(I)-51	H	H	2,4-(CH ₃) ₂	H
(I)-52	H	H	3,4-(CH ₃) ₂	H
(I)-53	H	H	4-C ₆ H ₅	4-C ₆ H ₅
(I)-54	4-OCH ₃	H	H	H
(I)-55	4-OCH ₃	H	4-CH ₃	H
(I)-56	4-OCH ₃	H	3-CH ₃	H

【0039】

【表1-(6)】

化合物No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
(I)-57	4-OCH ₃	H	4-CH ₃	4-CH ₃
(I)-58	4-OCH ₃	H	4-OCH ₃	3-CH ₃
(I)-59	4-OCH ₃	H	4-OCH ₃	H
(I)-60	4-OCH ₃	H	4-OCH ₃	4-CH ₃
(I)-61	4-OC ₆ H ₅	H	H	H
(I)-62	4-OC ₆ H ₅	H	4-CH ₃	4-CH ₃
(I)-63	4-OC ₆ H ₅	H	3-CH ₃	3-CH ₃
(I)-64	4-OC ₆ H ₅	H	4-CH ₃	H
(I)-65	3-Cl	H	4-CH ₃	4-CH ₃
(I)-66	3-Cl	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
(I)-67	3-OC ₂ H ₅	H	H	H
(I)-68	3-OC ₂ H ₅	H	4-CH ₃	4-CH ₃

【0040】

【表1-(7)】

化合物No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
(I)-69	3-OC ₂ H ₅	H	3-CH ₃	3-CH ₃
(I)-70	H	H	4-nC ₃ H ₇	H
(I)-71	4-nC ₃ H ₇	H	H	H
(I)-72	4-nC ₃ H ₇	H	4-CH ₃	4-CH ₃
(I)-73	4-C ₆ H ₅	H	4-nC ₃ H ₇	4-nC ₃ H ₇
(I)-74	4-SCH ₃	H	H	H
(I)-75	4-SCH ₃	H	4-CH ₃	4-CH ₃
(I)-76	H	H	4-SCH ₃	4-SCH ₃
(I)-77	H	H	4-SCH ₃	H
(I)-78	H	H	4-tC ₄ H ₉	4-tC ₄ H ₉
(I)-79	H	H	4-nC ₄ H ₉	4-nC ₄ H ₉
(I)-80	4-CH ₃ C ₆ H ₅	H	H	H

【0041】

【表1-(8)】

化合物No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
(I)-81	4-CH ₂ C ₆ H ₅	H	4-CH ₃	4-CH ₃
(I)-82	4-CH ₂ C ₆ H ₅	H	4-OCH ₃	H
(I)-83	4-CH ₂ C ₆ H ₅	H	3-CH ₃	3-CH ₃
(I)-84	4-CH ₂ C ₆ H ₅	H	2-CH ₃	2-CH ₃
(I)-85	4-CH ₂ C ₆ H ₅	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
(I)-86	4-CH ₂ C ₆ H ₅	H	3-OCH ₃	3-OCH ₃
(I)-87	4-CH ₃	H	4-C ₆ H ₄ CH ₃ (P)	H
(I)-88	4-CH ₃	H	4-tC ₄ H ₉	4-tC ₄ H ₉
(I)-89	4-CH ₃	H	4-iC ₃ H ₇	4-iC ₃ H ₇
(I)-90	4-C ₂ H ₅	H	4-C ₆ H ₄ CH ₃ (P)	H
(I)-91	4-C ₂ H ₅	H	4-tC ₄ H ₉	4-tC ₄ H ₉
(I)-92	4-C ₂ H ₅	H	4-iC ₃ H ₇	4-iC ₃ H ₇

【 0042 】

【 表 1 - (9) 】

化合物No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
(I)-93	4-OCH ₃	H	4-C ₆ H ₄ CH ₃ (P)	H
(I)-94	4-OCH ₃	H	4-tC ₄ H ₉	4-tC ₄ H ₉
(I)-95	4-OCH ₃	H	4-1C ₃ H ₇	4-1C ₃ H ₇
(I)-96	4-tC ₄ H ₉	H	H	H
(I)-97	4-tC ₄ H ₉	H	4-CH ₃	4-CH ₃
(I)-98	4-tC ₄ H ₉	H	3-CH ₃	3-CH ₃
(I)-99	4-tC ₄ H ₉	H	2-CH ₃	2-CH ₃
(I)-100	4-tC ₄ H ₉	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
(I)-101	4-tC ₄ H ₉	H	4-OCH ₃	H
(I)-102	4-tC ₄ H ₉	H	4-tC ₄ H ₉	4-tC ₄ H ₉
(I)-103	4-tC ₄ H ₉	H	4-1C ₃ H ₇	4-1C ₃ H ₇
(I)-104	4-tC ₄ H ₉	H	4-C ₆ H ₄ CH ₃ (P)	H

【0043】

【表1-(10)】

化合物No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
(I)-105	4-OC ₂ H ₅	H	4-CH ₃	4-CH ₃
(I)-106	4-OC ₂ H ₅	H	3-CH ₃	3-CH ₃
(I)-107	4-OC ₂ H ₅	H	2-CH ₃	2-CH ₃
(I)-108	4-OC ₂ H ₅	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
(I)-109	4-OC ₂ H ₅	H	4-OCH ₃	H
(I)-110	4-OC ₂ H ₅	H	4-tC ₄ H ₉	4-tC ₄ H ₉
(I)-111	4-OC ₂ H ₅	H	4-1C ₃ H ₇	4-1C ₃ H ₇
(I)-112	4-OC ₂ H ₅	H	4-C ₆ H ₄ CH ₃ (P)	H
(I)-113	H	3-CH ₃	4-tC ₄ H ₉	4-tC ₄ H ₉
(I)-114	H	3-CH ₃	4-C ₆ H ₄ CH ₃ (P)	H
(I)-115	H	3-OCH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃
(I)-116	H	3-OCH ₃	3-CH ₃	3-CH ₃

【 0044 】

【 表 1 - (11) 】

化合物No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
(I)-117	H	3-OCH ₃	4-OCH ₃	4-OCH ₃
(I)-118	H	3-OCH ₃	4-tC ₄ H ₉	4-tC ₄ H ₉
(I)-119	H	3-OCH ₃	4-C ₆ H ₄ CH ₃ (P)	H
(I)-120	4-NH ₂	H	4-CH ₃	4-CH ₃
(I)-121	3-CH ₃	3-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃
(I)-122	3-CH ₃	3-CH ₃	3-CH ₃	3-CH ₃
(I)-123	3-CH ₃	3-CH ₃	2-CH ₃	2-CH ₃
(I)-124	3-CH ₃	3-CH ₃	4-OCH ₃	4-OCH ₃
(I)-125	H	3-CH ₃	4-OCH ₃	4-OCH ₃

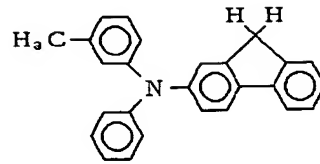
【 0045 】 前記一般式 (I) 中、R¹とR²が互に結合

して環を形成しているアミノビフェニル化合物の具体例

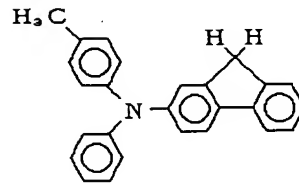
を次の表2に示す。
【0046】

【表2-(1)】

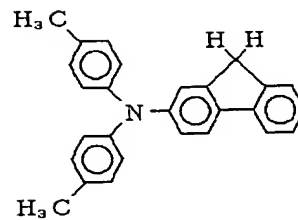
(I) - 126



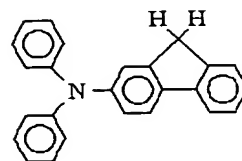
(I) - 127



(I) - 128



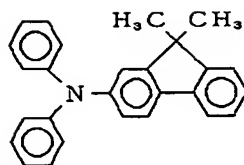
(I) - 129



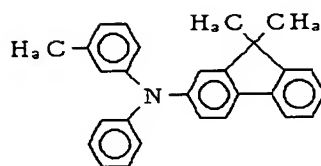
【0047】

【表2-(2)】

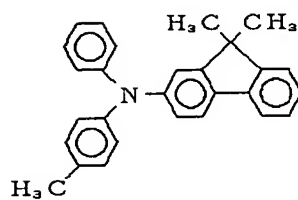
(I) - 130



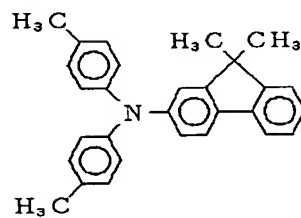
(I) - 131



(I) - 132

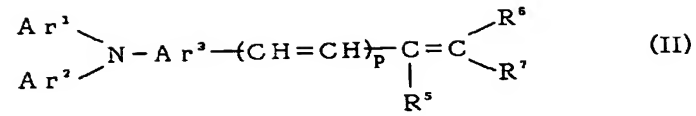


(I) - 133



【0048】前記一般式(II)で表されるジアリールアミノスチレン化合物の具体例を次の表3及び表4に示す。

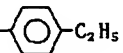
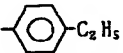



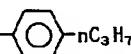
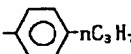



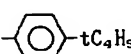
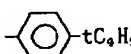



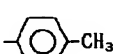




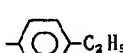



















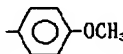
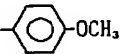








【0049】
【表3-(1)】

(一般式 (II)において、 $p=0$)

化合物 No.	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	R ⁵	R ⁶	R ⁷
(II)-1				-H	-H	
(II)-2				-H	-H	
(II)-3				-H	-H	
(II)-4				-H	-H	
(II)-5				-H		
(II)-6				-H		

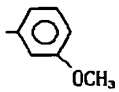
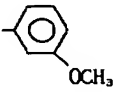



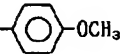




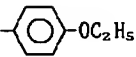




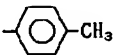
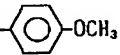



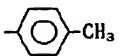




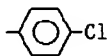
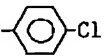



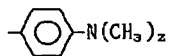
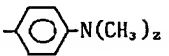



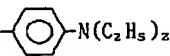
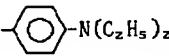



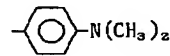




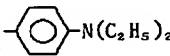




【0050】

【表3-(2)】

化合物 No.	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	R ⁵	R ⁶	R ⁷
(II)-7				-H		
(II)-8				-H		
(II)-9				-H		
(II)-10				-H		
(II)-11				-H		
(II)-12				-H		
(II)-13				-H		
(II)-14				-H		
(II)-15				-H		
(II)-16				-H		




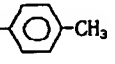
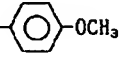



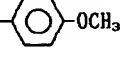


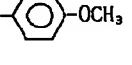
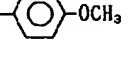


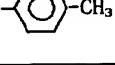
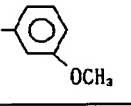
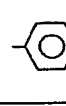
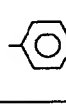
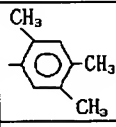




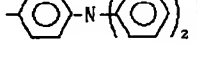


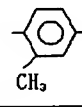
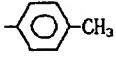
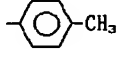
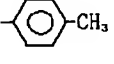


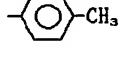
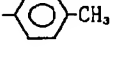

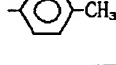
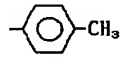
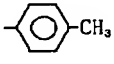

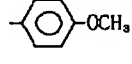
【0051】

【表3-(3)】

化合物 No.	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	R ⁵	R ⁶	R ⁷
(II)-17				-H		
(II)-18				-H		
(II)-19				-H		
(II)-20				-H		
(II)-21				-H		
(II)-22				-H		
(II)-23				-H		
(II)-24				-H		
(II)-25				-H		
(II)-26				-H		

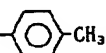
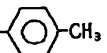


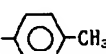
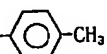
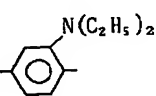
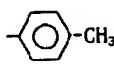
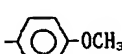
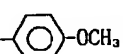


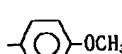
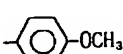

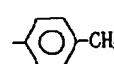
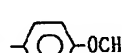
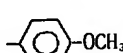

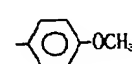
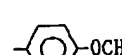
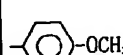
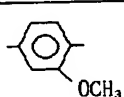




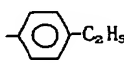



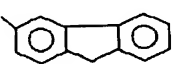
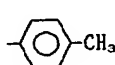


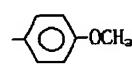



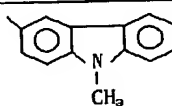
【0052】

【表3-(4)】

化合物 No.	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	R ⁵	R ⁶	R ⁷
(II)-27				-H	-H	
(II)-28				-H	-H	
(II)-29				-H	-H	
(II)-30				-H	-H	
(II)-31				-H		
(II)-32				-H	-H	
(II)-33				-H	-H	
(II)-34				-H	-H	
(II)-35				-H	-H	
(II)-36				-H	-H	




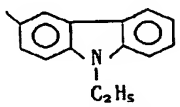
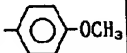


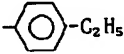
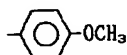


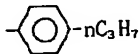
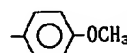


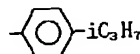
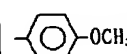


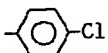
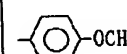


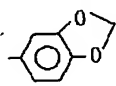
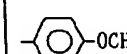


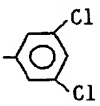
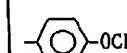


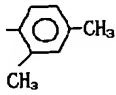
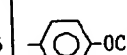


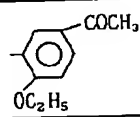
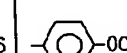


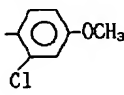
【0053】

【表3-(5)】

化合物 No.	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	R ⁵	R ⁶	R ⁷
(II)-37				-H	-H	
(II)-38				-H	-H	
(II)-39				-H	-H	
(II)-40				-H	-H	
(II)-41				-H	-H	
(II)-42				-H	-H	
(II)-43				-H	-H	
(II)-44				-H	-H	
(II)-45				-H	-H	
(II)-46				-H	-H	

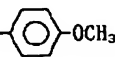


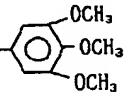
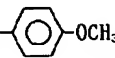



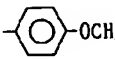


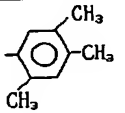
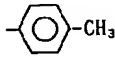


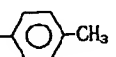
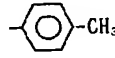


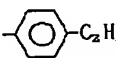
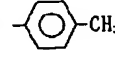


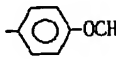
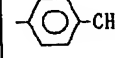


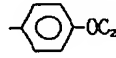
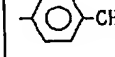


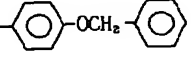
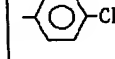


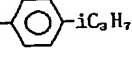
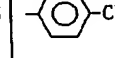


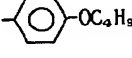
【0054】

【表3-(6)】

化合物 No.	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	R ⁵	R ⁶	R ⁷
(II)-47				-H	-H	
(II)-48				-H	-H	
(II)-49				-H	-H	
(II)-50				-H	-H	
(II)-51				-H	-H	
(II)-52				-H	-H	
(II)-53				-H	-H	
(II)-54				-H	-H	
(II)-55				-H	-H	
(II)-56				-H	-H	

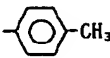


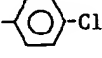
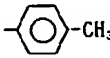



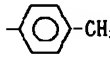


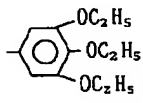
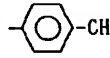


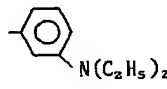
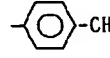


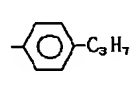
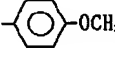
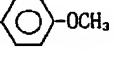

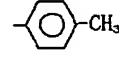
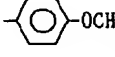
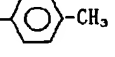

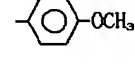
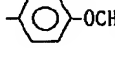
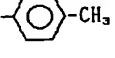

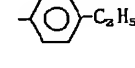
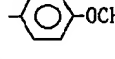
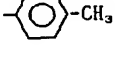

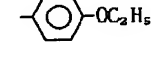
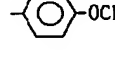
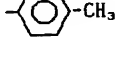

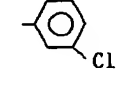
【0055】

【表3-(7)】

化合物 No.	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	R ⁵	R ⁶	R ⁷
(II)-57				-H	-H	
(II)-58				-H	-H	
(II)-59				-H	-H	
(II)-60				-H	-H	
(II)-61				-H	-H	
(II)-62				-H	-H	
(II)-63				-H	-H	
(II)-64				-H	-H	
(II)-65				-H	-H	
(II)-66				-H	-H	

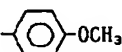
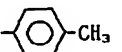

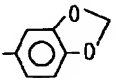
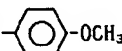
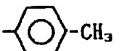
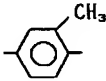
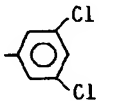
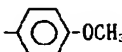


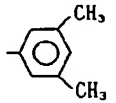
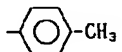


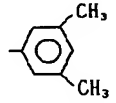
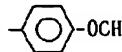
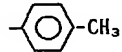

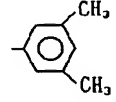
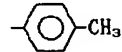


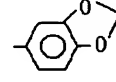
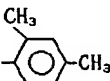


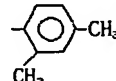
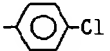


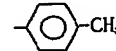
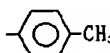
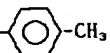


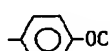
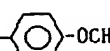


【0056】

【表3-(8)】

化合物 No.	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	R ⁵	R ⁶	R ⁷
(II)-67				-H	-H	
(II)-68				-H	-H	
(II)-69				-H	-H	
(II)-70				-H	-H	
(II)-71				-H	-H	
(II)-72				-H	-H	
(II)-73				-H	-H	
(II)-74				-H	-H	
(II)-75				-H	-H	
(II)-76				-H	-H	





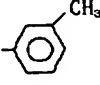
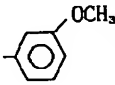



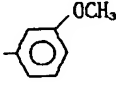



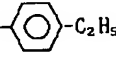
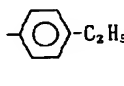



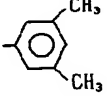



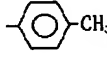








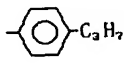
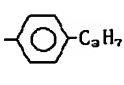



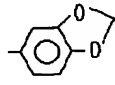



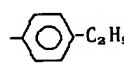
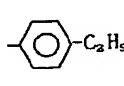



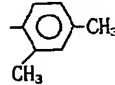
【0057】

【表3-(9)】

化合物 No.	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	R ⁵	R ⁶	R ⁷
(II)-77				-H	-H	
(II)-78				-H	-H	
(II)-79				-H	-H	
(II)-80				-H	-H	
(II)-81				-H	-H	
(II)-82				-H	-H	
(II)-83				-CH ₃	-H	
(II)-84				-CH ₃	-H	
(II)-85				-H	-CH ₃	
(II)-86				-H	-CH ₃	

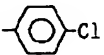




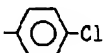


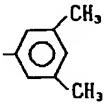




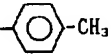



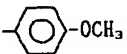




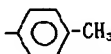


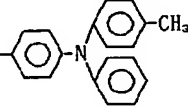



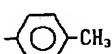

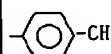


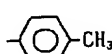

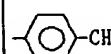
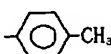

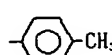

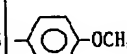


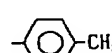

【0058】

【表3-(10)】

化合物 No.	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	R ⁵	R ⁶	R ⁷
(II)-87				-H		
(II)-88				-H		
(II)-89				-H		
(II)-90				-H	-H	
(II)-91				-H	-H	
(II)-92				-H		
(II)-93				-H		
(II)-94				-H	-H	
(II)-95				-H		
(II)-96				-H	-H	




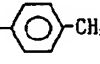




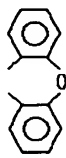



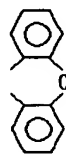



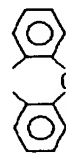
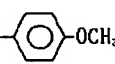


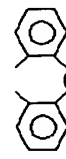



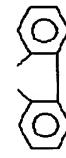



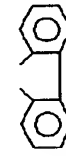
【0059】

【表3-(11)】

化合物 No.	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	R ⁵	R ⁶	R ⁷
(II)-97				-H		
(II)-98				-H	-H	
(II)-99				-H	-H	
(II)-100				-H	-H	
(II)-101				-H		
(II)-102				-H	-H	
(II)-103				-H		
(II)-104				-H		
(II)-105				-H		
(II)-106				-H		

【0060】

【表3-(12)】

化合物 No.	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	R ⁵	R ⁶	R ⁷
(II)-107				-H		
(II)-108				-H		
(II)-109				-H		
(II)-110				-H		
(II)-111				-H		
(II)-112				-H		
(II)-113				-H		

【0061】

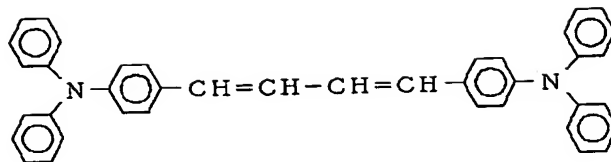
【表3-(13)】

化合物 No.	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	R ⁵	R ⁶	R ⁷
(II)-114				-H		
(II)-115				-H		
(II)-116				-H		
(II)-117				-H		
(II)-118				-H		
(II)-119				-H		

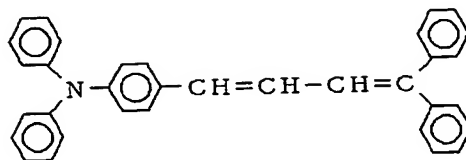
【0062】前記一般式(II)中、p=1の場合のジア
リールアミノスチレン化合物の具体例を次の表4に示
す。

【0063】
【表4】

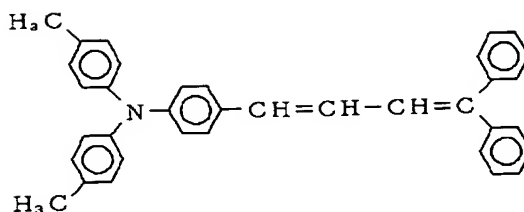
(II)-120



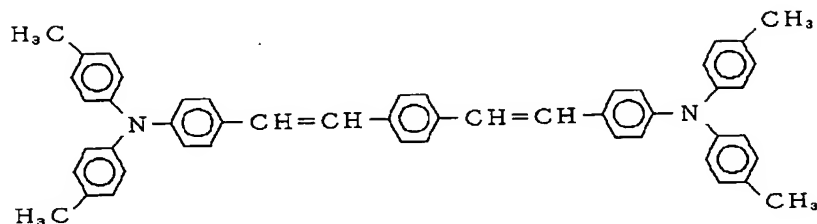
(II)-121



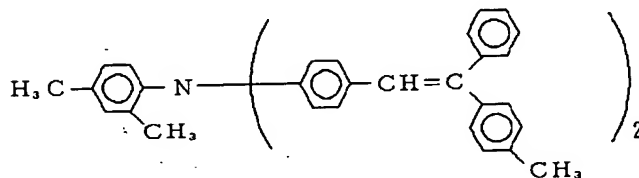
(II)-122



(II)-123



(II)-124



【0064】これら化合物が好ましい理由は明らかでないが、本発明チタニルフタロシアニン顔料との静電特性的なマッチング性及び接着性に優れること、またこれら化合物自体のキャリア移動度が速く、本発明チタニルフタロシアニン顔料の特性を十分に引き出すことが可能であること等が考えられる。

【0065】結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポ

リ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂が挙げられる。

【0066】電荷輸送物質の量は結着樹脂100重量部に対し、20~300重量部、好ましくは40~150重量部が適当である。また、電荷輸送層の膜厚は5~50μm程度とすることが好ましい。

【0067】ここで用いられる溶剤としては、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、モノクロロベンゼン、ジクロロエタン、ジクロロメタン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトンなどが用いられる。

【0068】本発明において電荷輸送層17中に可塑

剤、レベリング剤、酸化防止剤を添加してもよい。可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど一般の樹脂の可塑剤として使用されているものがそのまま使用でき、その使用量は、結着樹脂100重量部に対して0~30重量部程度が適当である。レベリング剤としては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイルなどのシリコンオイル類や、側鎖にパーフルオロアルキル基を有するポリマーあるいは、オリゴマーが使用され、その使用量は結着樹脂100重量部に対して、0~1重量部が適当である。酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系化合物、硫黄系化合物、燐系化合物、ヒンダードアミン系化合物、ハイドロキノン系化合物等、一般の樹脂に使用される酸化防止剤がそのまま使用でき、その使用量は結着樹脂100重量部に対して、0~5重量部程度が適当である。

【0069】本発明においては、図1、2に示されるように、導電性支持体11と、電荷発生層15との間に中間層13が設けられている。中間層13は純度が99.2%以上の酸化チタンとメラミン樹脂を含有するものである。中間層13の結着樹脂はメラミン樹脂単独でも良いが、中間層13の上に電荷発生層15、電荷輸送層17を溶剤で塗布することから、一般の有機溶剤に対してさらに耐溶剤性を高くすることが望ましく、また加熱硬化をする際、効率よく硬化させるためにはさらに熱硬化性の樹脂を併用することが好ましい。このような樹脂としては、イソシアネート樹脂、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等の三次元網目構造を形成する硬化型樹脂などが挙げられる。中間層13の結着樹脂中メラミン樹脂は20wt%以上含有することが好ましい。20wt%未満であると上記効果が損なわれ、さらに酸化チタンの分散性及び加熱の際の熱硬化性が低下するようになる。

【0070】本発明の中間層13は前述の電荷発生層15、電荷輸送層17のごとく適当な溶媒を用い、分散、塗工法を用いて形成することができる。更に本発明の中間層13として、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、クロムカップリング剤、チタニルキレート化合物、ジルコニウムキレート化合物、チタニルアルコキシド化合物等の有機金属化合物を併用することもできる。中間層13の膜厚は1.0~10 μ mが適当である。

【0071】保護層21は感光体の表面保護の目的で設けられ、これに使用される材料としてはABS樹脂、ACS樹脂、オレフィン-ビニルモノマー共重合体、塩素化ポリエーテル、アリル樹脂、フェノール樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリレート、ポリアリルスルホン、ポリブチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリメチルペンテン、

ポリプロピレン、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリスチレン、AS樹脂、ブタジエンスチレン共重合体、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エポキシ樹脂等の樹脂が挙げられる。保護層21にはその他、耐摩耗性を向上する目的でポリテトラフルオロエチレンのような弗素樹脂、シリコン樹脂、及びこれらの樹脂に酸化チタン、酸化錫、チタン酸カリウム等の無機材料を分散したもの等を添加することができる。保護層21の形成法としては通常の塗布法が採用される。なお保護層21の厚さは0.1~10 μ m程度が適当である。また、以上のほかに真空薄膜作成法にて形成したa-C、a-SiCなど公知の材料を保護層21として用いることができる。

【0072】本発明においては電荷輸送層17と保護層21との間に別の中間層(図示せず)を設けることも可能である。前記別の中間層には一般の結着樹脂を主成分として用いる。これら樹脂としてはポリアミド、アルコール可溶性ナイロン樹脂、水溶性ビニルブチラール樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。前記別の中間層の形成法としては、前述のごとく通常の塗布法が採用される。なお中間層の厚さは0.05~2 μ m程度が適当である。

【0073】

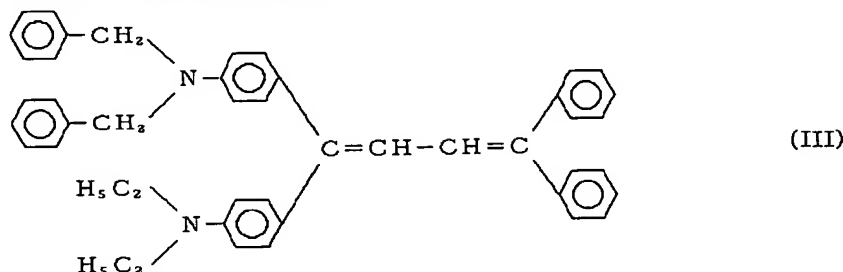
【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて説明する。まず、実施例に用いるチタニルフタロシアニン顔料の具体的な合成例を述べる。

【0074】(合成例) フタロジニトリル52.5g(0.41mol)と1-クロロナフタレン300molを攪拌混合し、窒素気流下で四塩化チタン19.0g(0.10mol)を滴下する。滴下終了後、徐々に200℃まで昇温し、反応温度を190℃~210℃の間に保ちながら5時間攪拌して反応を行った。反応終了後、放冷し130℃になったところで熱時過し、ついで1-クロロナフタレンで粉体が青色になるまで洗浄、つぎにメタノールで数回洗浄し、さらに80℃の熱水で数回洗浄した後、乾燥し42.2g(収率73.3%)の粗チタニルフタロシアニン顔料を得た。得られた粗チタニルフタロシアニンのうち6gを96%硫酸100gに3~5℃下攪拌、溶解し、濾過した。得られた硫酸溶液を氷水3.5リットル中に攪拌しながら滴下し、析出した結晶を濾過、ついで洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返す。チタニルフタロシアニン顔料5.8gのウェットケーキを得た。このウェットケーキに1,2-ジクロロエタン100mlを加え、室温下2時間攪拌したのち、メタノール300mlをさらに加えろ過した。これをメタノール洗浄し、さらに乾燥して本発明のチタニルフタロシアニン顔料4.9gを得た。この顔料は、図5に示すようにブラッグ角 2θ の9.5°および27.2°に主要なピークを有する事が判る。なお、X線回折スペクトルの測定条件は以下の通りである。

X線管球	Cu
電圧	40 kV
電流	20 mA
走査速度	1°/分
走査範囲	3°~35°
時定数	2秒

【0075】実施例1

酸化チタン(CR-EL:石原産業製、純度99.7%)75重量部、アルキッド樹脂(ベッコライトM6401-50-S(固形分50%):大日本インキ化学工業製)15重量部、メラミン樹脂(スーパーベッカミンL-121-60(固形分60%):大日本インキ化学工業製)10重量部、メチルエチルケトン100重量部からなる混合物をボールミルで72時間分散し、中間層用塗工液を作成した。これを厚さ0.2mmのアルミ板(A1080:住友軽金属社製)上に塗布し、130℃で20分間乾燥して、膜厚3μmの中間層を作成した。



【0076】実施例2

実施例1における酸化チタンを、JA-1(帝国化工製)を繰り返し熱水にて洗浄し、純度99.2重量%の酸化チタンに代えた以外は実施例1と同様にして実施例2の電子写真感光体を作成した。

【0077】実施例3

実施例1における電荷輸送物質を前記例示化合物No.(I)-35のアミノビフェニル化合物に代えた以外は実施例1と同様にして実施例3の電子写真感光体を作成した。

【0078】実施例4

実施例1における電荷輸送物質を前記例示化合物No.(I)-55のアミノビフェニル化合物に代えた以外は実施例1と同様にして実施例4の電子写真感光体を作成した。

【0079】実施例5

実施例2における電荷輸送物質を前記例示化合物No.(I)-35のアミノビフェニル化合物に代えた以外は実施例2と同様にして実施例5の電子写真感光体を作成した。

【0080】実施例6

実施例2における電荷輸送物質を前記例示化合物No.(I)-106のアミノビフェニル化合物に代えた以外は実施例2と同様にして実施例6の電子写真感光体を作成した。

次に合成例にて得られたチタニルフタロシアニン顔料2重量部、ブチラル樹脂(水酸基量37m.o.l%)2重量部をシクロヘキサノン100重量部に添加し、1mmφのガラスビースを用いたサンドミルにて2時間分散を行った。分散終了後、メチルエチルケトン100重量部を加えて希釈し電荷発生層用塗工液を作成した。これを前記中間層上に塗布し、80℃10分間乾燥して膜厚0.2μmの電荷発生層を作成した。次に、下記構造式(III)で示される電荷輸送物質7重量部、ポリカーボネート樹脂(ユーピロンZ300:三菱ガス化学社製)10重量部、シリコンオイル(KF-50:信越化学工業社製)0.002重量部をジクロロメタン100重量部に溶解し、電荷輸送層用塗工液を作成した。これを前記電荷発生層上に塗布し、130℃15分間乾燥して膜厚20μmの電荷輸送層を形成し、実施例1の電子写真感光体を作成した。

【化3】

【0081】実施例7

実施例3における酸化チタンの純度99.9%の酸化チタン(TP-2:富士チタン工業製)に代えた以外は実施例3と同様にして実施例7の電子写真感光体を作成した。

【0082】実施例8

実施例3における酸化チタンの純度99.9%の酸化チタン(TM-1:富士チタン工業製)に代えた以外は実施例3と同様にして実施例8の電子写真感光体を作成した。

【0083】実施例9

実施例3における電荷発生層のブチラル樹脂を水酸基量43m.o.l%のものに代えた以外は実施例3と同様にして実施例9の電子写真感光体を作成した。

【0084】実施例10

実施例4における電荷発生層のブチラル樹脂を水酸基量43m.o.l%のものに代えた以外は実施例4と同様にして実施例10の電子写真感光体を作成した。

【0085】実施例11

実施例3における電荷発生層のブチラル樹脂を水酸基量33m.o.l%のものに代えた以外は実施例3と同様にして実施例11の電子写真感光体を作成した。

【0086】実施例12

実施例4における電荷発生層のブチラル樹脂を水酸基量33m.o.l%のものに代えた以外は実施例4と同様にして実施例12の電子写真感光体を作成した。

して実施例12の電子写真感光体を作成した。

【0087】実施例13～22

実施例1における中間層の酸化チタンの純度、電荷発生層のブチラール樹脂の水酸基量、電荷輸送層の電荷輸送物質をそれぞれ表5に示すように代えた以外は実施例1

と同様にして実施例13～22の電子写真感光体を作成した。

【0088】

【表5】

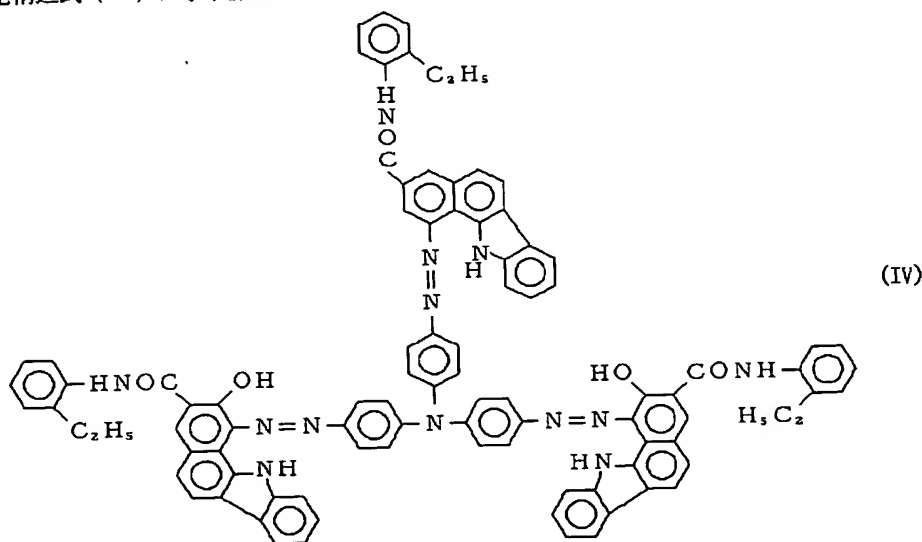
実施例No.	酸化チタン純度 (%)	ブチラール樹脂水酸基量 (mol %)	電荷輸送物質
13	99.7	33	(II) -6
14	99.7	33	(II) -104
15	99.7	37	(II) -6
16	99.7	37	(II) -104
17	99.9	37	(II) -6
18	99.6	37	(II) -6
19	99.2	37	(II) -6
20	99.2	37	(II) -28
21	99.7	43	(II) -6
22	99.7	43	(II) -104

【0089】比較例1

実施例1において電荷発生層のチタニルフタロシアニン顔料に代えて下記構造式(IV)に示す顔料を用いた以外

は実施例1と同様にして比較例1の電子写真感光体を作成した。

【化4】



【0090】比較例2

実施例1において電荷発生層のチタニルフタロシアニン

顔料に代えてX型無金属フタロシアニン顔料 (Fast gen blue 8120B: 大日本インキ化学社製) を

用いた以外は実施例1と同様にして比較例2の電子写真感光体を作成した。

【0091】比較例3

実施例1において電荷発生層のチタニルフタロシアン顔料に代えて π 型無金属フタロシアン顔料(LiophotonTPH-278:東洋インキ社製)を用いた以外は実施例1と同様にして比較例3の電子写真感光体を作成した。

【0092】比較例4～6

実施例3において電荷発生層のチタニルフタロシアン顔料に代えて比較例1～3に示した顔料をそれぞれ用いた以外は実施例3と同様にして比較例4～6の電子写真感光体を作成した。

【0093】比較例7～9

実施例15において電荷発生層のチタニルフタロシアン顔料に代えて比較例1～3に示した顔料をそれぞれ用いた以外は実施例15と同様にして比較例7～9の電子写真感光体を作成した。

【0094】比較例10～27

実施例1における中間層の酸化チタンの純度、中間層の結着樹脂、電荷発生層のブチラール樹脂の水酸基量、電荷発生層の結着樹脂、電荷輸送層の電荷輸送物質を表6に示す様に代えた以外は実施例1と同様にして比較例10～27の電子写真感光体を作成した。なお、中間層の結着樹脂の添加量は、固形分として酸化チタン75重量部に対し13.5重量部となるように添加した。アルキッド樹脂/メラミン樹脂については実施例1と同じである。また、ポリアミドについては有機溶剤をメチルエチルケトンからメタノールに変更し、メタノールにポリアミドを溶解させて後、分散媒として使用した。電荷発生層結着樹脂の添加量は、固形分としてチタニルフタロシアン顔料1重量部に対し、1重量部となるように添加した。

【0095】

【表6-(1)】

比較例 No.	中間層		電荷発生層		電荷輸送 物質
	酸化チタン 純度 (%)	結着樹脂	結着樹脂	水酸基量 (mol%)	
10	99.7	ポリアミド	ブチラール樹脂	37	(I)-35
11	99.7	フェノール樹脂	ブチラール樹脂	37	(I)-35
12	99.7	エポキシ樹脂	ブチラール樹脂	37	(I)-35
13	98.0	アルキッド樹脂 /メラミン樹脂	ブチラール樹脂	37	(I)-35
14	97.0	アルキッド樹脂 /メラミン樹脂	ブチラール樹脂	37	(I)-35
15	99.7	アルキッド樹脂 /メラミン樹脂	シリコーン樹脂	0	(I)-35
16	99.7	アルキッド樹脂 /メラミン樹脂	ブチラール樹脂	30	(I)-35

【0096】

【表6-(2)】

比較例 No.	中間層		電荷発生層		電荷輸送 物質
	酸化チタン 純度 (%)	結着樹脂	結着樹脂	水酸基量 (mol%)	
17	99.7	アルキッド樹脂 ／メラミン樹脂	ブチラール樹脂	25	(I)-35
18	99.7	アルキッド樹脂 ／メラミン樹脂	ポリエステル	0	(I)-35
19	99.7	ポリアミド	ブチラール樹脂	37	(II)-6
20	99.7	フェノール樹脂	ブチラール樹脂	37	(II)-6
21	99.7	エポキシ樹脂	ブチラール樹脂	37	(II)-6
22	98.0	アルキッド樹脂 ／メラミン樹脂	ブチラール樹脂	37	(II)-6
23	97.0	アルキッド樹脂 ／メラミン樹脂	ブチラール樹脂	37	(II)-6

【0097】

【表6-(3)】

比較例 No.	中間層		電荷発生層		電荷輸送 物質
	酸化チタン 純度 (%)	結着樹脂	結着樹脂	水酸基量 (mol%)	
24	99.7	アルキッド樹脂 ／メラミン樹脂	シリコーン樹脂	0	(II)-6
25	99.7	アルキッド樹脂 ／メラミン樹脂	ブチラール樹脂	30	(II)-6
26	99.7	アルキッド樹脂 ／メラミン樹脂	ブチラール樹脂	25	(II)-6
27	99.7	アルキッド樹脂 ／メラミン樹脂	ポリエステル	0	(II)-6

ポリアミド : アミランCM-8000 (東レ社製)

フェノール樹脂 : プライオーフェンJ-325 (大日本インキ化学社製)

エポキシ樹脂 : U-33 (アミコンジャパン社製)

シリコーン樹脂 : KR5240 (信越化学社製)

ポリエステル : バイロン200 (東洋紡社製)

【0098】以上のようにして得られた実施例及び比較例の電子写真感光体を、25℃/60%RHの環境下、EPA-8100（川口電気製作所製）を用い、ダイナミックモードにて静電特性を評価した。まず感光体に-5.2kVのコロナ放電を5秒間行い負帯電させ、2秒後の表面電位V2（-V）を測定、さらに表面電位が-800Vになったときにバンドパスフィルターを用いて780nmに分光した光（0.56μW/cm²）を露光して、表面電位が-60Vに光減衰するに必要な露光

量E1/5（μJ/cm²）と露光30秒後の表面電位V30（-V）を測定した。また、-5kVのコロナ放電と色温度2856Kのタングステンランプ45luxの露光をダイナミックモードにて60分間繰り返し行い、その後同様の測定を行って疲労後の静電特性を評価した。評価結果を表7に示す。

【0099】

【表7-(1)】

	初 期			疲労後		
	V2(-V)	E1/5	V30(-V)	V2(-V)	E1/5	V30(-V)
実施例1	770	0.30	13	730	0.31	17
実施例2	765	0.30	15	725	0.31	19
実施例3	795	0.24	10	750	0.24	10
実施例4	800	0.25	11	755	0.25	11
実施例5	790	0.26	15	745	0.26	16
実施例6	790	0.26	16	745	0.26	15
実施例7	805	0.25	12	760	0.25	13
実施例8	800	0.25	12	755	0.25	12
実施例9	805	0.25	12	765	0.25	11
実施例10	805	0.26	13	765	0.26	12
実施例11	795	0.23	9	750	0.23	9

【0100】

【表7-(2)】

	初 期			疲労後		
	V 2 (-V)	E1/5	V30(-V)	V 2 (-V)	E1/5	V30(-V)
実施例12	800	0.24	10	755	0.24	10
実施例13	795	0.23	10	750	0.23	10
実施例14	800	0.24	11	755	0.24	11
実施例15	795	0.24	10	750	0.24	10
実施例16	800	0.25	12	755	0.25	11
実施例17	805	0.25	12	760	0.25	12
実施例18	800	0.25	12	755	0.25	11
実施例19	785	0.26	15	740	0.26	15
実施例20	790	0.26	16	740	0.26	17
実施例21	800	0.25	12	760	0.25	12
実施例22	805	0.26	13	765	0.26	12

【0101】

【表7-(3)】

	初 期			疲 勞 後		
	V 2 (-V)	E1/5	V 30 (-V)	V 2 (-V)	E1/5	V 30 (-V)
比較例 1	760	1.02	10	500	0.96	15
比較例 2	785	1.15	6	550	1.08	102
比較例 3	720	1.10	15	450	1.00	110
比較例 4	810	0.81	7	560	0.66	12
比較例 5	835	0.95	6	610	0.80	92
比較例 6	775	0.90	13	525	0.76	99
比較例 7	810	0.81	6	560	0.65	12
比較例 8	835	0.95	6	605	0.80	89
比較例 9	770	0.90	13	525	0.76	96
比較例 10	810	0.33	10	760	0.42	26
比較例 11	795	0.35	16	745	0.46	41

【 0 1 0 2 】

【 表 7 - (4) 】

	初 期			疲労後		
	V 2 (-V)	E1/5	V30(-V)	V 2 (-V)	E1/5	V30(-V)
比較例12	805	0.38	18	755	0.50	45
比較例13	795	0.26	10	700	0.26	12
比較例14	795	0.27	11	680	0.26	13
比較例15	795	0.24	10	670	0.24	10
比較例16	790	0.24	10	700	0.24	10
比較例17	780	0.24	9	670	0.24	9
比較例18	770	0.24	8	570	0.24	8
比較例19	815	0.33	11	760	0.42	27
比較例20	790	0.35	16	745	0.46	41
比較例21	815	0.39	19	760	0.51	48
比較例22	795	0.26	10	700	0.26	12

【0103】

【表7-(5)】

	初 期			疲労後		
	V 2 (-V)	E1/5	V30(-V)	V 2 (-V)	E1/5	V30(-V)
比較例23	795	0.27	11	670	0.26	13
比較例24	795	0.24	10	665	0.24	10
比較例25	790	0.24	10	700	0.24	10
比較例26	780	0.24	8	670	0.24	9
比較例27	765	0.24	7	560	0.24	8

【0104】さらに、静電特性（感度）の環境依存性と接着性について以下に示す方法にて評価した。
 環境依存性：25℃/60%RH環境下で測定した感度（E1/5）と10℃/15%RHの環境下で測定した感度（E1/5）との差（ $\Delta E1/5 = E1/5(10^\circ\text{C}/15\% \text{RH}) - E1/5(25^\circ\text{C}/60\% \text{RH})$ ）を測定し、環境依存性を評価した。

接着性：JIS G0202記載の基盤目試験（クロスカット法）により電荷輸送層・電荷発生層・中間層全体とした感光層の接着性を評価した。（感光層塗膜に10×10の基盤目をカッターにより作成、テープを接着、剥離し残存し塗膜数を評価した。
 評価結果を表8に示す。

【0105】

【表8-(1)】

	$\Delta E1/5$	接着性
実施例1	0.05	85
実施例2	0.05	85
実施例3	0.03	95
実施例4	0.03	95
実施例5	0.03	95
実施例6	0.03	93
実施例7	0.03	95
実施例8	0.03	95
実施例9	0.01	100
実施例10	0.01	100
実施例11	0.05	90
実施例12	0.05	90

【0106】

【表8-(2)】

	$\Delta E1/5$	接着性
実施例13	0.05	87
実施例14	0.05	88
実施例15	0.03	93
実施例16	0.03	92
実施例17	0.03	92
実施例18	0.03	92
実施例19	0.03	91
実施例20	0.03	91
実施例21	0.01	97
実施例22	0.01	98
比較例1	0.05	0
比較例2	0.05	5

【0107】

【表8-(3)】

	$\Delta E1/5$	接着性
比較例3	0.06	10
比較例4	0.05	5
比較例5	0.05	12
比較例6	0.06	17
比較例7	0.05	0
比較例8	0.05	10
比較例9	0.06	15
比較例10	0.19	85
比較例11	0.13	95
比較例12	0.13	93
比較例13	0.11	90
比較例14	0.13	85

【0108】

【表8-(4)】

	$\Delta E1/5$	接着性
比較例15	0.18	10
比較例16	0.10	70
比較例17	0.15	60
比較例18	0.18	20
比較例19	0.18	82
比較例20	0.13	90
比較例21	0.13	87
比較例22	0.10	86
比較例23	0.13	80
比較例24	0.18	5
比較例25	0.10	65
比較例26	0.15	57

【0109】

【表8-(5)】

	$\Delta E1/5$	接着性
比較例27	0.18	17

【0110】実施例23～32、比較例28～43
 直径80mm、長さ359mmのアルミニウムドラム上に、表9に示す実施例と同様にして中間層、電荷発生層、電荷輸送層を順次積層して、実施例23～32、比較例28～43の電子写真感光体を作成した。但し、電荷輸送層の膜厚を28 μ mとした。以上得られた電子写真感光体をフランジを装着し、デジタル複写機であるイマジオMF530(株)リコー製)にセットし、初期画像と5万枚コピー後の画像品質を、25℃/50%RHの環境下でおこった(黒ベタ部5%のチャートを使用)。なお、画像の評価はそれぞれの感光体について帯電電位(VD)を-850V、露光部電位(VL)を-100Vとなるよう帯電電流および半導体レーザー露光量を調整した後行った。結果を表9に示す。

【0111】

【表9-(1)】

	感光層 実施例・ 比較例No.	画像評価	
		初期	5万枚コピー後
実施例23	実施例3	良好	良好
実施例24	実施例5	良好	良好
実施例25	実施例7	良好	良好
実施例26	実施例9	良好	良好
実施例27	実施例11	良好	良好
実施例28	実施例13	良好	良好
実施例29	実施例15	良好	良好
実施例30	実施例17	良好	良好
実施例31	実施例19	良好	良好
実施例32	実施例21	良好	良好
比較例28	比較例4	良好	地汚れ、黒斑点あり

【0112】

【表9-(2)】

	感光層 実施例・ 比較例No.	画像評価	
		初期	5万枚コピー後
比較例29	比較例5	良好	地汚れ、黒斑点あり
実施例30	比較例6	地汚れあり	地汚れ、黒斑点あり
比較例31	比較例7	良好	地汚れ、黒斑点あり
比較例32	比較例8	良好	地汚れ、黒斑点あり
比較例33	比較例9	地汚れあり	地汚れ、黒斑点あり
比較例34	比較例10	良好	濃度低下あり
比較例35	比較例11	良好	濃度低下あり
比較例36	比較例12	良好	濃度低下あり
比較例37	比較例13	良好	黒斑点あり
比較例38	比較例14	良好	黒斑点あり
比較例39	比較例19	良好	濃度低下あり

【0113】

【表9-(3)】

	感光層 実施例・ 比較例No.	画像評価	
		初期	5万枚コピー後
比較例40	比較例20	良好	濃度低下あり
比較例41	比較例21	良好	濃度低下あり
比較例42	比較例22	良好	黒斑点あり
比較例43	比較例23	良好	黒斑点あり

尚、地汚れはマクベスRD918濃度計にてDが0.1以上となった場合をありと判断し、濃度低下はDmaxが0.2以上低下した場合を濃度低下ありと判断した。また、黒斑点は0.1mm以上の黒斑点が1個/cm²以上ある場合を黒斑点ありとした。

【0114】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の電子写真感光体は、長波長光に対して良好な感度を有し、繰り返し使用による耐久性に優れ、感度の環境依存性が少な

く、さらにレーザー光を光源とした記録装置に用いても、濃度低下、黒斑点等の画像欠陥がなく、高性能なものであり、実用的価値にきわめて優れたものである。さらに感光層(中間層・電荷発生層・電荷輸送層)の接着性にも優れており、感光層が剥離することがなくハンドリング性に優れている。

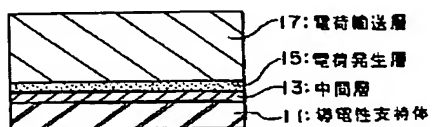
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子写真感光体の層構成を例示する断面図である。

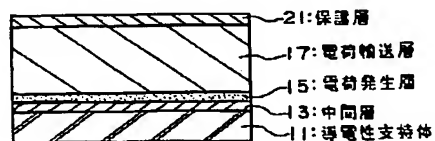
【図2】本発明の電子写真感光体の別の層構成を例示する断面図である。

【図3】合成例により得られたチタニルフタロシアニン顔料のX線回折スペクトル図である。

【図1】



【図2】



【図3】

